

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 231528 ✓

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 9 月 10 日

(54) 【発明の名称】 新規ヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C07D307/79  
A01N 43/12【FI】 C07D307/79  
12 Z

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 8

【出願形態】 OL

【全頁数】 12

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 38558

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 2 月 27 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

(71) 【出願人】

【識別番号】 000001856

【氏名又は名称】 三共株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 5 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 戸谷 哲也

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 231528

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) September 10 day

(54) [Title of Invention] IT DESIGNATES NOVEL HYDRAZINE DERIVATIVE AND THAT AS ACTIVE INGREDIENT INSECTICIDAL COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C07D307/79 A01N 43/12

[FI] C07D307/79 A01N 43/12 Z

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 8

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 38558

(22) [Application Date] 1995 (1995) February 27 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004086

[Name] NIPPON KAYAKU CO. LTD. (DB 69-054-7468)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Fujimi 1-11-2

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000001856

[Name] SANKYO CO., LTD.

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Honmachi 3-Chome 5-1

(72) [Inventor]

[Name] Toya Tetsuya

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1090 日化社  
宅B 421

(72) 【発明者】

【氏名】加藤 康仁

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1090 日化社  
宅B 431

(72) 【発明者】

【氏名】山本 由美子

【住所又は居所】埼玉県上尾市仲町 2-13-4 ファ  
ーストハイム 303

(72) 【発明者】

【氏名】渡部 哲夫

【住所又は居所】埼玉県上尾市小敷谷 880-33

(72) 【発明者】

【氏名】柳 幹夫

【住所又は居所】埼玉県桶川市川田谷 4265-3

(72) 【発明者】

【氏名】塙本 芳久

【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1041 三  
共株式会社内

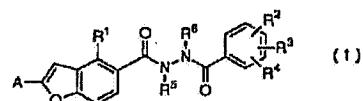
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 ベンゾフラン環を有する下記式(1)で示さ  
れるヒドラジン誘導体および該誘導体を有効成分として  
含有する殺虫組成物を提供する。

【化1】



[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day  
conversion company housing B421

(72) [Inventor]

[Name] Kato Yasuhito

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day  
conversion company housing B4 31

(72) [Inventor]

[Name] Yamamoto Yumiko

[Address] Saitama Prefecture Ageo City Nakamachi 2-13-4 f  
ast Heim 303

(72) [Inventor]

[Name] Watabe Tetsuo

[Address] Saitama Prefecture Ageo City Koshikiya 880-33

(72) [Inventor]

[Name] Willow Mikio

[Address] Saitama Prefecture Okegawa City Kawada valley 4265 -  
3

(72) [Inventor]

[Name] Tsukamoto Yoshihisa

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10  
41 Sankyo Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Insecticidal composition which contains hydrazi  
ne derivative and said derivative which are shown withthe below-  
mentioned Formula (1) which possesses benzofuran ring as  
effective component isoffered.

[Chemical Formula 1]

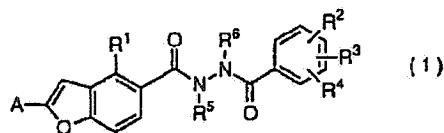
[式中 A は水素原子または (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルケニル基またはニトロ基等を示す。R<sup>1</sup> は水素原子を除き R<sup>2</sup> ~ R<sup>4</sup> と同じものを示す。R<sup>5</sup> は水素原子またはシアノ基等を示す。R<sup>6</sup> は非置換の (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基、または同じかもしくは異なった 1 もしくは 2 個の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) シクロアルキルで置換された (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基を示す。]

**【効果】** この誘導体は、近年殺虫剤に抵抗性をつけて問題となっている害虫、特に鱗翅目害虫（コナガ、ハスモンヨトウ、コブノメイガ、チャノコカクモンハマキなど）に対し高い殺虫効果を有する。

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】 一般式

#### 【化 1】



[式中 A は水素原子または (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルケニル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示す。R<sup>1</sup> は水素原子を除き R<sup>2</sup> ~ R<sup>4</sup> と同じものを示す。R<sup>5</sup> は水素原子、シアノ基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アシル基、ハロゲン原子もしくは O 或 R<sup>7</sup> (ただし R<sup>7</sup> は水素原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基または (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アシル基を示す) で置換されてもよい (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルケニル基または S 或 R<sup>8</sup> (ただし R<sup>8</sup> は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基または (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基を示す) を示す。R<sup>6</sup> は非置換の (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基、または同じかもしくは異なった 1 もしくは 2 個の (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) シクロアルキル基で置換された (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基を示す。] で表わされるヒドラジン誘導体。

[A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sub>2</sub> and the R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> hydrogen atom, halogen atom, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, show (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group or thenitro group etc in respective independence. R<sub>1</sub> shows same ones as R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> excluding hydrogen atom. R<sub>5</sub> shows hydrogen atom or cyano group etc. R<sub>6</sub> unsubstituted (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group, or same or 1 or 2 which differs shows the(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cycloalkyl. ]

**【Effect(s)]** This derivative, recently attaching resistance to insecticide, has highinsecticidal effect vis-a-vis insect pest and especially lepidopteran pest (Such as *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth), *Spodoptera litura* (Fabricus) (tobacco cutworm), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) and *Adoxophyes* sp.) which become theproblem

#### 【Claim(s)]

#### 【Claim 1】 General Formula

#### 【Chemical Formula 1】

Hydrazine derivative which is displayed with [A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sub>2</sub> and the R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group, (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in therespective independence. R<sub>1</sub> shows same ones as R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> excluding hydrogen atom. R<sub>5</sub> hydrogen atom, cyano group and (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group, optionally substitutable (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group and (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, shows (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group or S R<sub>8</sub> (However R<sub>8</sub> shows (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group. ) with halogen atom or O R<sub>7</sub> (However R<sub>7</sub> shows hydrogen atom, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group. ). R<sub>6</sub> unsubstituted (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group, or same or 1 or 2 which differs shows the(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cycloalkyl group. ].

【請求項2】 Aが水素原子またはメチル基を示し、R<sup>1</sup>が(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)ハロアルキル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>5</sup>が水素原子またはシアノ基を示し、R<sup>6</sup>が非置換の(C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>)分枝アルキル基を示す請求項1記載のヒドラジン誘導体。

【請求項3】 Aが水素原子を示し、R<sup>1</sup>がメチル基またはエチル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>)アルキル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>)ハロアルキル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>)ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>5</sup>が水素原子を示し、R<sup>6</sup>が非置換の(C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>)分枝アルキル基を示す請求項2記載のヒドラジン誘導体。

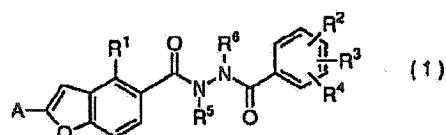
【請求項4】 N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-t-ブチル-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンおよびN-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンから選ばれる請求項3記載のヒドラジン誘導体。

【請求項5】 請求項1～4記載のヒドラジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫組成物。

【請求項6】 請求項1～4記載のヒドラジン誘導体を害虫に施用することを特徴とする殺虫方法。

【請求項7】 一般式

【化2】



(式中AおよびR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は請求項1で定義した通りである)で示されるヒドラジン誘導体の製造法であって、不活性溶媒中塩基の存在下で式

[Claim2] A shows hydrogen atom or methyl group , R1 shows ( C1 - C4 ) alkyl group, R2 andthe R3 and R4, hydrogen atom, halogen atom and ( C1 - C4 ) alkyl group ,( C1 - C4 ) alkoxy group , ( C1 - C4 ) haloalkyl group , ( C1 - C4 ) haloalkoxy group , show cyano group or nitro group in respective independence,the R5 shows hydrogen atom or cyano group, hydrazine derivative which is stated in Claim 1where R6 shows unsubstituted (C4 - C6) branched alkyl group.

[Claim3] A shows hydrogen atom, R1 shows methyl group or ethyl group, R2 andthe R3 and R4, hydrogen atom, halogen atom and ( C1 - C2 ) alkyl group , ( C1 - C2 ) alkoxy group , ( C1 - C2 ) haloalkyl group , ( C1 - C2 ) haloalkoxy group , show cyano group or nitro group in respective independence,the R5 shows hydrogen atom, hydrazine derivative which is stated in Claim2where R6 shows unsubstituted (C4 - C6) branched alkyl group.

[Claim4] Hydrazine derivative which is stated in Claim3 which is chosen from N - 4 - methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - t - butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine and N - 4 - methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - 1,2,2 - trimethylpropyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine.

[Claim5] Insecticidal composition which designates that it contains hydrazine derivative which is stated in Claim 1 to 4 as active ingredient as feature.

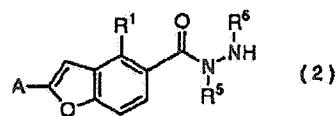
[Claim6] Hydrazine derivative which is stated in Claim 1 to 4 in insect pest application theinsecticidal method which designates that it does as feature.

[Claim7] General Formula

[Chemical Formula 2]

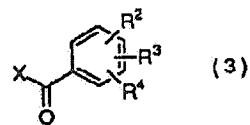
Being a production method of hydrazine derivative which is shown with (A and R1 to R6 in Formula are as defined with Claim 1, ), under existing of base in inert solvent system

## 【化3】



(式中 A、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は上記で定義した通りである) のヒドラジド化合物を、式

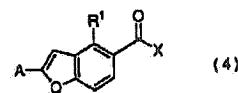
## 【化4】



(式中、Xはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>は上記で定義した通りである) のハロゲン化ベンゾイル化合物と反応させることからなる方法。

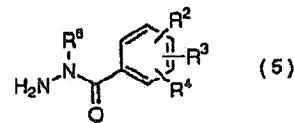
【請求項8】 請求項1記載の一般式(1)でR<sup>5</sup>が水素原子であるヒドラジン誘導体の製造法であって、式

## 【化5】



(式中 A および R<sup>1</sup> は上記で定義した通りであり、Xはハロゲン原子である) のハロゲン化ベンゾイル化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で式

## 【化6】



(式中、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup> は上記で定義した通りである) のヒドラジド化合物と反応させることからなる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】 本発明は新規なヒドラジン誘導体

## [Chemical Formula 3]

Hydrazide compound of (A in Formula, R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are as defined at description above. ), system

## [Chemical Formula 4]

Method which consists of fact that it reacts with halogenated benzoyl compound of the (In Formula, X is halogen atom, R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> is as defined at description above. ).

[Claim 8] Being a production method of hydrazine derivative where R<sub>5</sub> is hydrogen atom with General Formula (1) which is stated in Claim 1, system

## [Chemical Formula 5]

Halogenated benzoyl compound of (A and R<sub>1</sub> in Formula are as defined at description above, X is halogen atom ), in inert solvent and under existing of base system

## [Chemical Formula 6]

Method which consists of fact that it reacts with hydrazide compound of the (In Formula, R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> and R<sub>6</sub> are as defined at description above. ).

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something reg

に関するものであり、該誘導体は水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。また、該誘導体は人または動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤として利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】特開昭62-167747号、特開平4-235117号にはN'-置換-N、N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載され、また特開昭62-263150号にはN、N'-ジ置換-N、N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されている。しかし、これら特許には後記する本発明の誘導体についての具体的な記載はされていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】水田、畑地、果樹園、森林、または環境衛生場面における有害生物防除場面で、より大きい殺虫活性および有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤例えば有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大し、防除が困難となってきており、新しいタイプの薬剤が要求されている。

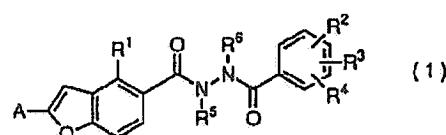
【0004】本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物およびそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため銳意研究した結果、一般式、

## 【0006】

## 【化7】

【0007】 [式中Aは水素原子または(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)]

arding novel hydrazine derivative, as for said derivative it canutilize as insecticide in paddy field, farmland, orchard, forest orthe environment hygiene locale. In addition, it can utilize said derivative in order to protect personor animal from disorder of parasite as parasite eradicant.

## [0002]

[Prior Art] N'-substituted- N, N'-di acyl hydrazine derivative ha ving insecticidal activity is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 167747 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 235117number, in addition N, N'-di substituted- N, N'-di acyl hydrazine derivative having insecticidal activity is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 26 31 50number. But, exemplary statement concerning derivative of this invention whichpostscript is done to these Patent is not done.

## [0003]

[Problems to be Solved by the Invention] With pest control loc ale in rice paddy, farmland, orchard, forest or theenvironment hygiene locale, it possesses property which does not cause damage in a largerinsecticidal activity and beneficial insect and environment etc, at same time low toxicity compound isrequired. In addition, recently insect pest which shows resistance insecticide for example organic phosphorus agent of thepublic knowledge, vis-a-vis carbamate agent and pyrethroid agent etc increases, prevention has become difficult, chemical of new type isrequired.

[0004] It designates that insecticidal compound of new type wh ere this invention, doesn't cause damage to beneficial insect and environment etc substantially, withthe low toxicity shows high efficiency even in drug resistant harmful insect and insecticidal composition whichdesignates that as active ingredient are offered as object.

## [0005]

[Means to Solve the Problems] In order to achieve above-mentioned objective result of diligent research, the General Formula,

## [0006]

## [Chemical Formula 7]

[0007] Discovering fact that it possesses insecticidal activity wh

アルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルケニル基、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルキニル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)ハロアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示す。R<sup>1</sup>は水素原子を除きR<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>と同じものを示す。R<sup>5</sup>は水素原子、シアノ基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アシル基、ハロゲン原子もしくはO R<sup>7</sup>(ただしR<sup>7</sup>は水素原子、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基または(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アシル基を示す)で置換されてもよい(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルケニル基、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルケニル基またはSR<sup>8</sup>(ただしR<sup>8</sup>は(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基または(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)ハロアルキル基を示す)を示す。R<sup>6</sup>は非置換の(C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>)分枝アルキル基、または同じもしくは異なった1もしくは2個の(C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>)シクロアルキ基で置換された(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)直鎖状アルキル基を示す。]で表わされる新規ヒドラジン誘導体が優れた殺虫活性を有することを見い出し本発明を完成するに至った。

【0008】一般式(1)において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、沃素原子などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどが挙げられ、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルケニル基としては、例えばアリル、1-プロペニル、エテニル、2-ブテニル基などが挙げられ、(C<sub>2</sub>～C<sub>5</sub>)アルキニル基としては、例えばエチニル、2-ブロピニル、2-ブチニル基などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ基などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)ハロアルキル基としては、例えば1-もしくは2-クロロエチル、クロロメチル、ジクロロメチル、プロモメチル、1-もしくは2-ブロモエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル基などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)ハロアルコキシ基としては、例えば1-もしくは2-ブロモエトキシ、3-ブロモ-n-ブロポキシ、2,2,2-もしくは1,1,1-トリフルオロエトキシ、トリフルオロメトキシ基などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アシル基としては、例えばアセチル、プロピオニル基などが挙げられ、(C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>)分枝アルキル基としては、例えばtert-ブチル、1,2,2-トリメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,2,2-トリメチルブチル基などが挙げられ、(C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>)シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリ基などが挙げられ、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)直鎖状アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル基などが挙げられる。

ere novel hydrazine derivative which is displayed with [A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sub>2</sub> and the R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group, (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in the respective independence. R<sub>1</sub> shows same ones as R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> excluding hydrogen atom. R<sub>5</sub> hydrogen atom, cyano group and (C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>) acyl group, optionally substitutable (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group and (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, shows (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group or S R<sub>8</sub> (However R<sub>8</sub> shows (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group. ) with halogen atom or O R<sub>7</sub> (However R<sub>7</sub> shows hydrogen atom, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group. ). R<sub>6</sub> unsubstituted (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group, or same or 1 or 2 which differs shows the (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cyclo ar- キ basis. ] is superior this invention it reached to completion.

[0008] In General Formula (1) putting, As halogen atom, for example fluorine, chlorine, bromine, iodine atom etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, for example methyl, ethyl, n-propyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl etc to be listed, As (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group, for example allyl, 1-propenyl, ethenyl, 2-but enyl group etc to be listed, As (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, for example ethynyl, 2-propinyl, 2-butinyl group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, for example methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, s-butoxy, tert-butoxy group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, for example 1- or 2-chloroethyl, chloromethyl, dichloro methyl, bromomethyl, 1- or 2-bromoethyl, fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, for example 1- or 2-bromo ethoxy, 3-bromo-n-propoxy, 2,2,2- or 1,1,1-trifluoro ethoxy, You can list trifluoromethoxy group, etc you can list for example acetyl and propanoyl group etc as (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group, you can list for example t-butyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 2,2-di methylpropyl and the 1,2,2-trimethylbutyl group etc as (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group, you can list for example cyclopropyl, cyclobutyl, the cyclopentyl and cyclohexyl group etc as (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cycloalkyl group, you can list for example methyl, the ethyl, propyl and butyl group etc as (C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group.

【0009】本発明のヒドラジン誘導体において好ましいものは、一般式（1）においてAは水素原子またはメチル基を示し、R<sup>1</sup>は（C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>）アルキル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、（C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>）アルキル基、（C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>）アルコキシ基、（C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>）ハロアルキル基、（C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>）ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>5</sup>は水素原子またはシアノ基を示し、R<sup>6</sup>は非置換の（C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>）分枝アルキル基を示すヒドラジン誘導体である。

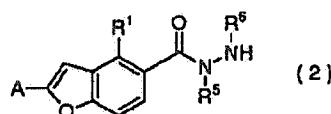
【0010】本発明のヒドラジン誘導体においてより好ましいものは、一般式（1）においてAは水素原子を示し、R<sup>1</sup>はメチル基またはエチル基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、（C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>）アルキル基、（C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>）アルコキシ基、（C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>）ハロアルキル基、（C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>）ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>5</sup>は水素原子を示し、R<sup>6</sup>は非置換の（C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>）分枝アルキル基を示すヒドラジン誘導体である。

【0011】本発明のヒドラジン誘導体においてより好ましい特定のものは、N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンおよびN-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンから選ばれるヒドラジン誘導体である。

【0012】本発明の一般式（1）の化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、一般式

【0013】

【化8】



【0014】（式中A、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は前記と同じ意味を有する）で示されるヒドラジド化合物と、一般式

【0015】

[0009] In hydrazine derivative of this invention as for desirable ones, as for A the hydrogen atom or methyl group is shown in General Formula (1), R<sup>1</sup> shows (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkoxy group, the (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in respective independence, R<sup>5</sup> shows hydrogen atom or cyano group, R<sup>6</sup> is hydrazine derivative which shows unsubstituted (C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>) branched alkyl group.

[0010] In hydrazine derivative of this invention as for, more desirable ones, as for the A hydrogen atom it is shown in General Formula (1), R<sup>1</sup> shows methyl group or ethyl group, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>) alkyl group, the (C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>) alkoxy group and (C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in respective independence, R<sup>5</sup> shows hydrogen atom, R<sup>6</sup> is hydrazine derivative which shows unsubstituted (C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>) branched alkyl group.

[0011] More desirable specific ones are hydrazine derivative which is chosen from the N-4-methyl benzofuran-5-carbo-N-tert-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine and N-4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-1,2,2-trimethylpropyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine in hydrazine derivative of this invention.

[0012] It can produce compound of General Formula (1) of this invention with method below. namely, General Formula

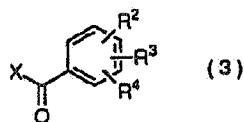
[0013]

[Chemical Formula 8]

[0014] Are shown with (A in Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> have the same meaning as description above.) hydrazide compound and General Formula which

[0015]

【化9】



【0016】（式中、Xはハロゲン原子であり、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>は前記と同じ意味を有する）で表わされるベンゾイルハライドと、溶媒および塩基の存在下で反応させることにより、一般式（1）の化合物を得ることができる。

【0017】反応には一般式（2）の化合物と一般式（3）の化合物とを任意の割合で使用することが出来るが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。溶媒としては反応に対して不活性な溶媒を用いることができる。たとえば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系化合物などが挙げられる。また、これらの混合溶媒およびこれらと水との混合溶媒も用いることができる。塩基としては例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を使用することができる。トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0～5.0倍過剰な量を用いる。反応は、-20℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行うことができるが好ましくは-5℃～50℃の範囲である。4-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を反応系中に添加することもできる。

【0018】一般式（1）の化合物においてR<sup>5</sup>が前記定義のうち水素原子以外のものである化合物は、R<sup>5</sup>が水素である場合の一般式（1）の化合物を、アルカリ金属水素化物（水素化ナトリウム等）のような塩基の存在下、不活性溶媒たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等中で、式X-R<sup>5</sup>（Xはハロゲン原子を示し、R<sup>5</sup>は前記のものを示す）で表わされる相応するハロゲン化物、例えばシアノゲンプロマイド、ハロゲノメチルチオハライド、アリルプロマイド等と、好ましくは-10～50℃で反応させることにより得ることもできる。

【0019】一般式（1）の化合物を製造するために用いられる一般式（2）の化合物は、一般式（6）で表わ

[Chemical Formula 9]

[0016] Compound of General Formula (1) can be acquired benzoyl halide which is displayed with (In Formula, X is halogen atom, R<sub>2</sub> to R<sub>4</sub> has same meaning as description above.), with solvent and reacting under existing of base.

[0017] Is possible fact that you use with compound of General Formula (2) and the compound of general formula (3) at ratio of option to reaction, but preferably equimolar ratio almost you use with equimolar ratio. As solvent inert solvent can be used vis-a-vis reaction. You can list for example hexane, heptane or other aliphatic hydrocarbon compound, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon-based compound, the dichloromethane, chloroform, chlorobenzene or other halogenated hydrocarbon compound, diethyl ether, tetrahydrofuran or other ether compound, acetonitrile and the propionitrile or other nitrile compound etc. In addition, these mixed solvent and these and also mixed solvent of water can use. for example potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate or other inorganic base, triethylamine and pyridine or other organic base can be used as base. When triethylamine and pyridine or other organic base are used, using for large excess, it can also use as solvent. You can use quantity of base for chemically stoichiometric amount or excess, but the preferably chemically stoichiometric amount 1.0 to 5.0 time excessive quantity is used from that. From -20 °C to do with temperature range to boiling point of solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -5 °C to 50 °C. It is possible also to add 4-di methylamino pyridine or other catalyst in reaction system.

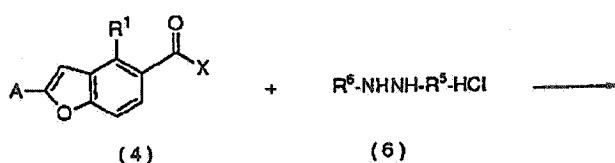
[0018] R<sub>5</sub> is anything other than inside hydrogen atom of afore mentioned definition in compound of General Formula (1) as for compound where, It can also obtain halide and for example cyano gene bromide which underexisting of base like alkali metal hydride (Such as sodium hydride), among them such as inert solvent for example tetrahydrofuran, dioxane, ether, N,N-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, are displayed compound of General Formula (1) when R<sub>5</sub> is hydrogen, with type X - R<sub>5</sub> (X shows halogen atom, R<sub>5</sub> shows aforementioned ones.) and fit, halogenomethyl thio halide and allyl bromide etc and, by reacting with preferably -10 to 50 °C.

[0019] It can acquire compound of General Formula (2) which is used in order to producing compound of General Formula (1),

されるヒドラジンと、対応する一般式(4)で表わされるベンゾイルハライドとを反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。

【0020】

【化10】

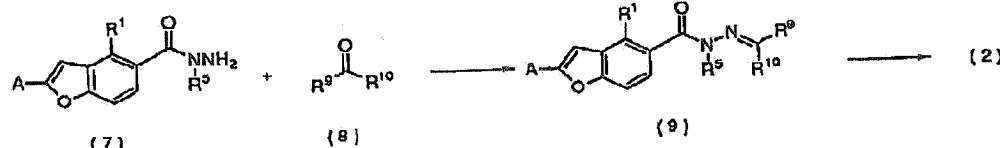


【0021】(式中、Xはハロゲン原子であり、A、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は前記と同じ意味を表わす。)該反応の条件、例えば溶媒、反応温度などは一般式(2)と一般式(3)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

【0022】また、一般式(2)の化合物は、下記反応式に従って、一般式(7)の化合物を一般式(8)のケトンまたはアルデヒドと反応させ、得られた中間生成物(9)を不活性溶媒中還元剤と反応させることによっても得ることができる。一般式(7)と(8)の化合物の反応は、アルコール系化合物(メタノール、エタノール等)、炭化水素系化合物(トルエン、ベンゼン等)、エーテル系化合物(テトラヒドロフラン等)などの溶媒中で場合により酢酸やトリフルオロ酢酸のような有機酸の存在下で行う。また、化合物(9)の還元は、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の還元剤を用いて、場合により酢酸、トリフルオロ酢酸等の触媒を存在させて、アルコール、エーテル等の不活性溶媒中で実施する。

【0023】

【化11】

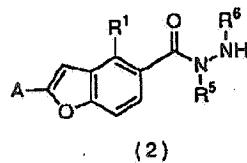


【0024】(式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>は前記と同じ意味を表わし、R<sup>9</sup>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sup>10</sup>はアルキル基を表わす。ただしR<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>の炭素原子の総数は2~9である)また、一般式(1)で表わされる化合物は、一般式(4)で表わされるベンゾイルハ

ライドと反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。

[0020]

[Chemical Formula 10]

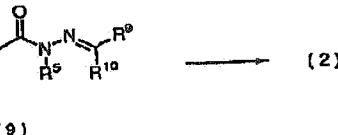


[0021] Condition of (In Formula, X is halogen atom, A, R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> display same meaning as description above. ) said reaction, as for example solvent and reaction temperature etc it is same as condition which is used for reaction with General Formula (2) and compound of general formula (3).

[0022] In addition, compound of General Formula (2), following to below-mentioned reaction scheme, by reacting with reductant in inert solvent can acquire intermediate product (9) which reacting with ketone or aldehyde of General Formula (8), acquires compound of general formula (7). It reacts compound of general formula (7) and (8), alcohol compound (Such as methanol and ethanol), hydrocarbon compound (Such as toluene and benzene), in ether compound (Such as tetrahydrofuran) or other solvent under existing of organic acid like acetic acid and trifluoroacetic acid with when. In addition, reduction of compound (9), existing executes acetic acid and the trifluoroacetic acid or other catalyst in alcohol and ether or other inert solvent making use of sodium cyanoborohydride, the sodium borohydride and lithium aluminumhydride or other reductant, with in case.

[0023]

[Chemical Formula 11]

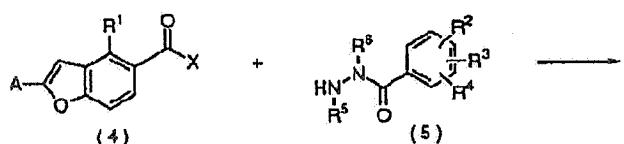


[0024] (In Formula, A, R<sub>1</sub> and R<sub>5</sub> display same meaning as description above, R<sub>9</sub> displays hydrogen atom or alkyl group, R<sub>10</sub> displays alkyl group. However total number of carbon atom of R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub> is the 2 to 9. ) And, by reacting it can acquire compound which is displayed with the General Formula (1), with

ライドと、下記一般式（5）で表わされるヒドラジドとを反応させることによっても得ることができる。該反応を下記に図示する。

【0025】

【化12】



【0026】（式中、A、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>およびXは前記と同じ意味を表わす。）該反応の条件、例えば溶媒、反応温度等は一般式（2）の化合物と一般式（3）の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

【0027】一般式（1）の化合物あるいは一般式（2）の化合物の製造時における反応混合物は充分な時間攪拌され、通常の後処理例えば抽出、水洗、乾燥、溶媒除去等の過程により目的物が回収される。簡単な溶媒洗いをするだけで充分な場合が多いが必要があれば再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

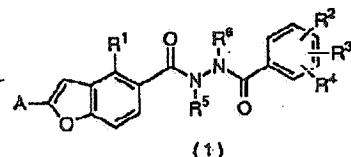
【0028】なお、一般式（1）で表わされる化合物の原料である一般式（4）で表わされる化合物は、JMC（1989）32 1006の方法に準じて製造した式（4）においてXが水素原子である化合物（アルデヒド）を例えれば酸素ガスを用いて酸化し式（4）においてXが水酸基である化合物（カルボン酸）とし、次いで常法により酸ハロゲン化することにより製造することができる。

【0029】本発明の一般式（1）の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのままかまたは効果を助長あるいは安定にするために農薬補助剤を混用して、農薬製造分野において一般に行われている方法により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、顆粒水和剤、水田用投げ込み剤（水中或は水面拡散型の塊状剤またはパック剤）、フロアフル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱くん蒸剤（蚊取線香、電気蚊取など）、フォッギングなどの煙霧剤、非加熱くん蒸剤または毒餌等の任意の製剤形態の組成物にして使用できる。

benzoyl halide which is displayed with general formula (4) and thehydrazide which is displayed with below-mentioned general formula (5). said reaction is illustrated on description below.

[0025]

[Chemical Formula 12]



[0026] Condition of (In Formula, A, R<sub>1</sub> to R<sub>6</sub> and X display s amemeaning as description above. ) said reaction, as for for example solvent and reaction temperature etc itis same as condition which is used for reaction with compoundof General Formula (2) and compound of general formula (3).

[0027] Reaction mixture at time of production of compound of compound or theGeneral Formula (2) of General Formula (1) is agitated satisfactory time, object compound recovers by conventional post-treatment for exampleextraction, water wash , drying and solvent removal or other process . You just wash simple solvent in satisfactory case it is many, if but there is anecessity, it is possible to refine with recrystallization or column chromatography .

[0028] Furthermore, compound (aldehyde) where X is hydrogen atom in Formula (4) whichis produced according to method of J MC(1989)32 1006 oxidation it does thecompound which is displayed with general formula (4) which is a starting material of compoundwhich is displayed with General Formula (1), making use of for example oxygen gas and, itmakes compound (carboxylic acid) where X is hydroxy group in Formula (4) it canproduce doing next with conventional method by acid halogenation.

[0029] Compound of General Formula (1) of this invention is u sed when, That way according to use objective or effect in order to make assistor stability pesticide adjuvant blend doing, You can use no heating fumigation agent or poison bait or other option in composition of formulation type with themethod which is done generally in pesticide manufacturing field, powder , fine granule , the granule , wettable powder , granule wettable powder and rice paddy throwing in agent (bulk agent or pack of underwater or water layer scattering type), the flowable , emulsion , microcapsule , oil , aerosol and heatingfumigation agent (Such as mosquito-repellant incense and electric mosquito trap ), fogging or other fume agent .

【0030】これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、または水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

【0031】ここに言う農薬補助剤としては担体（希釈剤）及びその他の補助剤例えば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤または崩壊剤等を挙げることができる。液体担体としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物、ブタノール、オクタノールまたはグリコールなどのアルコール系化合物、アセトン等のケトン系化合物、ジメチルホルムアミドなどのアミド系化合物、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系化合物、磷酸トリキシレニル等の磷酸エステル系化合物、フタル酸ジイソプロピル等のフタル酸エステル系化合物、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル系化合物、メチルナフタレン、シクロヘキサン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステルなどまたは灯油もしくは軽油等の石油分留物や水などが挙げられる。

【0032】固体担体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、長石、石英、アルミナまたは鋸屑等が挙げられる。

【0033】また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、例えば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルまたはラウリルベタインなどの陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0034】また、展着剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルまたはポリオキシエチレンラウリルエーテルなどが挙げられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネート等が挙げられ、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウムまたはラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0035】さらにこれら本発明化合物は2種類以上の配合使用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、フタルスリン、パーメスリン、デルタメスリン、フェンバレートまたはシクロプロトリンなどのピレスロイドまたはその各種異性体、除虫菊エキス、DDVP（ジクロロボス）、フェニトロチオン、ダイアジノン、テメホス等の有機リン系殺虫剤、NAC（カルバリル）、PHC（プロポキスル）、BPMC（フェノブカルブ）、ピリミカルブまたはカルボスルファンなどのカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料、BT剤、昆虫

[0030] As for these various formulation you can use directly that way at time of actual use, with water can dilute in desired density and can use.

[0031] Support (diluent) and other auxiliary agent for example spreader , emulsifier , wet spreading agent , dispersant , the fixative or disintegrating agent etc can be listed as pesticide adjuvant which is said here. As liquid carrier, toluene , xylene or other aromatic hydrocarbon-based compound , butanol , octanol or glycol or other alcohol compound , the acetone or other ketone compound , dimethylformamide or other amide type compound and dimethyl sulfoxide or other sulfoxide compound , phosphoric acid trixylenyl or other phosphate ester compound , diisopropyl phthalate or other phthalic acid ester type compound ,the dioctyl adipate or other adipic acid ester type compound , methyl naphthalene , cyclohexanone , animal or vegetable oil , aliphatic acid and fatty acid ester etc or you can list illuminating oil or gas oil or other petroleum fractional distillate and water etc.

[0032] Clay , kaolin , talc , diatomaceous earth , silica , calcium carbonate , the montmorillonite , bentonite , feldspar , quartz , you can list alumina or the sawdust etc as solid carrier.

[0033] In addition as emulsifier or dispersant surfactant is used usually, can list for example higher alcohol sodium sulfate , stearyl trimethyl ammonium chloride , polyoxyethylene alkyl phenyl ether or lauryl betaine or other anionic surfactant , cationic surfactant , the both ions surfactant or nonionic surfactant.

[0034] In addition, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl ether or polyoxyethylene lauryl ether etc as spreading agent, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl ether dialkyl sulfosuccinate etc as wet spreading agent, you can list sodium lignin sulfonate or the sodium lauryl sulfate etc as disintegrating agent.

[0035] Furthermore as for these the compound of this invention in combination use of 2 kinds or more depending. Also being possible to reveal insecticidal strength which is superior to be. In addition other physiologically active substance , for example allethrin, phthalathrin, permethrin, deltamethrin, fenvalerate or cycloprothrin or other pyrethroid or various isomer , Furthermore it is possible also pyrethrum extract , DDVP(dichlorvos), fenitrothion, the diazinon, temephos or other organophosphorus type insecticide , NAC(carbaryl), PHC (propoxur), BPMC(fenobucarb), pirimor or the carbosulfan or other carbamate type insecticide and other insecticide , by mixing with acaricide , microbicide , the nematicide , herbicide ,

ホルモン剤またはその他の農薬などと混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物を作ることもでき、また相乗効果も期待できる。

【0036】さらに、例えばピペロニルブトキサイド、サルホキサイド、サフロキサン、NIA-16824(O-s-e-c-ブチル-O-プロパルギルフェニルホスフエート)またはDEF(S,S,S-トリブチルホスホトリチオエート)などのピレスリン用共力剤として知られているものを加えることにより、この効果を高めることもできる。

【0037】また、本発明化合物は光、熱、酸化等に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤または紫外線吸収剤、例えばBHTまたはBHAのようなフェノール系化合物、 $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアリールアミン系化合物またはベンゾフェノン系化合物を安定剤として適宜加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0038】本発明組成物中における有効成分含有量は製剤形態、施用方法その他の条件により異なり、場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.02~9.5% (重量) 好ましくは0.05~80% (重量) の範囲である。

【0039】本発明の組成物の使用量は剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変わるが、農園芸用剤、森林妨害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常10アール当り有効成分量で0.5~300g、好ましくは2~200gが使用され、衛生妨害虫用剤は通常1m<sup>2</sup>当り有効成分量で1~200mg、好ましくは1~100mgが使用される。たとえば粉剤は10アール当り有効成分量で1~120g、粒剤は有効成分で5~300g、また乳剤、水和剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、EW(emulsion in water)剤は有効成分量で0.5~100gの範囲である。しかしながら特別の場合には、これらの範囲を越えることが、また下回ることが可能であり、また時には必要ですらある。

【0040】また、寄生虫の防除のために本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、体重につき0.1~200mg/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、例えば用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

【0041】本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

plant growth regulator, fertilizer, BT agent and insect hormone or other pesticide etc, in addition can expect also synergistic effect to make themultipurpose composition where effectiveness is superior.

[0036] Furthermore, it is possible also to raise this effect, for example piperonyl butoxide, the sulfoxide, sufroxane and NIA-16824 (O-s-butyl-O-propargyl phenyl phosphate) or as synergistic agent for DEF (S,S,S-triethyl phospho tri thioate) or other pyrethrin by adding those which are informed.

[0037] In addition, from composition which effect stabilizes can be acquired by as needed adding antioxidant or ultraviolet absorber, with phenol type compound, -naphthyl amine or other aryl amine type compound or the benzophenone type compound for example BHT or BHA like as stabilizer as for the compound of this invention the stability it is high but, according to need to light, heat and the oxidation etc.

[0038] Active ingredient content in in this invention composition differs depending upon formulation type and the application method other condition, only active ingredient compound may be depending upon in case but it is a range of 0.02 to 95% (weight) preferably 0.05 to 80% (weight) usually.

[0039] As for usage of composition of this invention formulation and application the method of doing. It changes depending upon time and other condition, but the horticultural agent, agent for forest bogging insect and agent for pasture pest the 0.5 to 300g and preferably 2 to 200g are usually used with per 10 ares amount of active ingredient, agent for the hygiene bogging insect 1 to 200 mg and preferably 1 to 100 mg is usually used with 1 per m<sup>2</sup> amount of active ingredient. As for for example powder with per 10 ares amount of active ingredient as for 1 to 120g and granule with the active ingredient 5 to 300g, in addition as for emulsion, wettable, the flowable, granule wettable and EW(emulsion in water) agent it is a range of 0.5 to 100g with the amount of active ingredient. But when it is special, to exceed these ranges, in addition being less than it is possible, in addition is necessary at time and others it is.

[0040] In addition, when compound of General Formula (1) of this invention is used for preventing parasite, you can use with dose which is suitable to the 0.1 to 200 mg/kg concerning body weight. As for correct dose for state which is given, it is possible, to decide daily, various factor and for example types of substance and the parasite which are used, it depends on state of human or the animal which depended on combination and parasite which are used.

[0041] Exemplary insect pest name which can apply insecticide composition of this invention is listed.

【0042】半翅目 (Hemiptera) から例えばツマグロヨコバイ (Nephrotettix cincticeps)、セジロウンカ (Sogatella furcifera)、トビイロウンカ (Nilaparvata lugens)、ヒメトビウンカ (Laodelphax striatellus)、ホソヘリカメムシ (Riptortus clavatus)、ミナミアオカムシ (Nezara viridula)、ナシグンバイ (Stephanitis nashi)、オンシツコナジラミ (Trialeurodes vaporariorum)、ワタアブラムシ (Aphis gossypii)、モモアカアブラムシ (Myzus persicae) またはヤノカネカイガラムシ (Unaspis yanonensis)、鱗翅目 (Lepidoptera) から例えばキンモンホソガ (Phyllonorycter ringoneella)、コナガ (Plutella xylostella)、ワタミガ (Promalactis inonisema)、コカクモンハマキ (Adoxophyes orana)、マメンクイガ (Leguminivora glycinivorella)、コブノメイガ (Cnaphalocrocis medinalis)、ニカメイガ (Chilo suppressalis)、アワノメイガ (Ostrinia furnacalis)、ヨトウガ (Mamestra brassicae)、アワヨトウ (Pseudaletia separata)、ハスモンヨトウ (Spodoptera litura)、イネツトムシ (Parnara guttata)、モンシロチョウ (Pieris rapae crucivora)、ヘリオチスガ (Heliothis spp.)、ヤガ (Agrotis spp.) または Helicoverpa spp.、鞘翅目 (Coleoptera) から例えばドウガネブイブイ (Anomala cuprea)、マメコガネ (Popillia japonica)、イネゾウムシ (Echinocnemus squameus)、イネミズゾウムシ (Lissorhoptrus oryzophilus)、イネドロオイムシ (Oulema oryzae)、ヒメマルカツオブシムシ (Anthrenus verbasci)、コクヌスト (Tenebroides mauritanicus)、コクゾウムシ (Sitophilus zeamais)、ニジュウヤホシテントウ (Henosepilachna vigintioctopunctata)、アズキゾウムシ (Callosobruchus chinensis)、マツノマダラカミキリ (Monochamus alternatus)、ウリハムシ (Aulacophora femoralis)、レプチノタルサ・テセムリネアタ (Leptinotarsa decemlineata)、フェドン・コクレアリアエ (Phaedon cochleariae) またはジアプロチカ (Diabrotica spp.)、

[0042] From Hemiptera (Hemiptera) for example Nephrotettix cincticeps (Uhler) (green rice leafhopper) (Nephrotettix cincticeps), Sogatella furcifera (Horvath) (whitebacked rice planthopper) (Sogatella furcifera), Nilaparvata lugens (Stål) (brown rice planthopper) (Nilaparvata lugens), Laodelphax striatellus (Fallen) (small brown planthopper) (Laodelphax striatellus), Riptortus clavatus [Thunberg] (bean bug) (Riptortus clavatus), Nezara viridula [Linnaeus] (southern green stink bug) (Nezara viridula), Stephanitis nashi Esaki et Takeya (pear lace bug) (Stephanitis nashi), Trialeurodes vaporariorum (Westwood) (greenhouse whitefly) (Trialeurodes vaporariorum), Aphis gossypii Glover (cotton aphid) (Aphis gossypii), Myzus persicae (Sulzer) (green peach aphid) (Myzus persicae) or Unaspis yanonensis (arrowhead scale) (Unaspis yanonensis), From Lepidoptera (Lepidoptera) for example Phyllonorycter ringoniella (Matsumura) (apple leafminer) (Phyllonorycter ring oneilla), Plutella xylostella (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth) (Plutella xylostella), Promalactis inonisema (Promalactis inonisema), Adoxophyes orana (Adoxophyes orana), Leguminivora glycinivorella [Matsumura] (soybean pod borer) (Leguminivora glycinivorella), Cnaphalocrocis medinalis (Guenee) (rice leafroller) (Cnaphalocrocis medinalis), Chilo suppressalis (Walker) (Asiatic rice borer) (Chilo suppressalis), Ostrinia furnacalis [Guenee] (oriental corn borer) (Ostrinia furna cal is), Mamestra brassicae (Linnaeus) (cabbage armyworm) (Mamestra brassicae), Pseudaletia Separata [Walker] (armyworm) (Pseudaletia separata), Spodoptera litura (Fabricius) (tobacco cutworm) (Spodoptera litura), Parnara guttata (rice skipper) (Parnara guttata (rice skipper)), Pieris rapae crucivora Boisduval (common white, common cabbage worm) (Pieris rapae crucivora), Heliothis moth (Heliothis spp.), Agrotis sp. (Agrotis spp.) or Helicoverp asp p., From Coleoptera (Coleoptera) for example Anomala cuprea Hope (cupreous chafer) (Anomala cuprea), Popillia japonica Newmann (Popillia japonica), Echinocnemus squameus (Billberg) (rice curculio) (Echinocnemus squameus), Lissorhoptrus oryzophilus Kuschel (rice water weevil) (Lissorhoptrus oryzophilus), Oulema oryzae (Kuwayama) (rice leaf beetle) (Oulema oryzae), Anthrenus verbasci [Linnaeus] (varied carpet beetle) (Anthrenus verbasci), Tenebroides mauritanicus (Linnaeus) (bread beetle) (Tenebroides mauritanicus), Sitophilus zeamais (maize weevil) (Sitophilus zeamais), Epilachnia vigintioctopunctata (Fabricius) (twenty-eight-spotted ladybird) (Henosepilachna vigintioctopunctata), Callosobruchus chinensis (Linnaeus) (adzuki bean weevil) (Callosobruchus chinensis), Monochamus alternatus Hope (Japanese pine sawyer) (Monochamus alternatus), Aulacophora femoralis (Motschulsky) (cucumber leaf beetle) (Aulacophora femoralis), Leptinotarsa \* テセム jp9 ネアタ (Leptinotarsa decemlineata), Phaedon cochleariae (mustard beetle) (Phaedon cochleariae (mustard beetle)) or Diabrotica

膜翅目 (Hymenoptera) として例えばカブラハバチ (Athalia rosae japonensis) またはルリチュウレンジハバチ (Arge similis)、双翅目 (Diptera) として例えばネッタイイエカ (Culex pipiens faigans)、ネッタイシマカ (Aedes aegypti)、ダイズサヤタマバエ (Asphondylia spp.)、タネバエ (Hylemya platura)、イエバエ (Musca domestica vicina)、ウリミバエ (Dacus cucurbitae)、イネハモグリバエ (Agromyzza oryzae) またはキンバエ (Lucilia spp.)、隱翅目 (Aphaniptera) として例えばヒトノミ (Pulex irritans)、ケオブスネズノミ (Xenopsylla cheopis) またはイヌノミ (Ctenocephalides canis)、総翅目 (Thysanoptera) として例えばチャノキイロアザミウマ (Scirtothrips dorsalis)、ネギアザミウマ (Thrips tabaci)、ミナミキイロアザミウマ (Thrips palmi)、イネアザミウマ (Baliothrips biformis)、シラミ目 (Anoplura) として例えばコロモジラミ (Pediculus humanus corporis)、ケジラミ (Phthirus pubis)、チャタテムシ目 (Psocoptera) として例えばコチャタテ (Trogium pulsatorium) またはヒラタチャタテ (Liposcelis bostrychophilus)、直翅目 (Orthoptera) として例えばケラ (Gryllotalpa africana)、トノサマバッタ (Locusta migratoria)、コバネイナゴ (Oxya yezoensis)、チャバネゴキブリ (Blattella germanica) またはクロゴキブリ (Periplaneta fuliginosa)。

[0043] また、本発明の殺虫組成物が適用できるヒトを苦しめる最も重要な寄生虫およびそれによる病気を次に要約するが、これらに限定されるものではない。

## [0044]

病名	生物
Bilharziosis または Schistosoma mansoni	
Schistosomiasis S. Japonicum	
S. Haematoobium	

(Diabrotica spp.), As Hymenoptera (Hymenoptera) for example Athalia rosae ruficornis Jakovlev (cabbage sawfly) (Athalia rosae japonensis) or Arge similis [Vollenhoven] (azalea argid sawfly) Tenthredinidae (Arge similis), As Diptera (Diptera) for example Culex pipiens fatigans (Wiedemann-House mosquito) (Culex pipiens faigans), As Aedes aegypti (Aedes aegypti), Asphondylia sp. (soybean pod gall midge) (Asphondylia spp.), Hylemya platura (Hylemya platura), Muscidae (house flies) (Musca domestica vicina), Dacus (Zeugodacus) cucurbitae Coquillett (melon fly) (Dacus cucurbitae), Agromyzza oryzae (Munakata) (rice leafminer) (Agromyzza oryzae) or the Lucilia (Lucilia spp.) and Siphonaptera (Aphaniptera) for example Pulex irritans (human flea) (Pulex irritans), as of Juniperus rigida Sieb. et Zucc. flea (Xenopsylla cheopis (Oriental rat flea)) or Ctenocephalides canis (Ctenocephalides canis) and Thysanoptera (Thysanoptera) as for example Scirtothrips dorsalis Hood (yellow tea thrips) (Scirtothrips dorsalis), Thrips tabaci Lindeman (onion thrips) (Thrips tabaci), Thrips palmi Karny (Thrips palmi), Stenchaetothrips biformis [Bagnall] (rice thrips) (Baliothrips biformis) and the Anoplura (Anoplura) as for example Trogium pulsatorium [Linnaeus] (larger pale booklouse) (Trogium pulsatorium) or Liposcelis bostrychophilus Badonnel (Liposcelis bostrychophilus) and Orthoptera (Orthoptera) as for example Pediculus humanus corporis (body lice) (Pediculus humanus corporis), Phthirus pubis (Phthirus pubis) and Psocoptera (booklice) (Psocoptera) for example Gryllotalpa sp. (mole cricket) (Gryllotalpa africana), Locusta migratoria [Linnaeus] (Asiatic locust) (Locusta migratoria), Oxya yezoensis Shiraki (rice grasshopper) (Oxya yezoensis), Blattella germanica [Linnaeus] (German cockroach) (Blattellagermanica) or Periplaneta fuliginosa [Serville] (smokybrown cockroach) (Periplaneta fuliginosa).

[0043] In addition, human which can apply insecticidal composition of this invention is torment, most important parasite and disease due to that are summarized next, but it is not something which is limited in these.

## [0044]

Illness name	organism
Bilharziosis or Schistosoma mansoni	
Schistosomiasis S.Japonicum	
S.Haematobium	

	(住血吸虫、吸虫)	(Residence blood sucking/absorbing insect and sucking/absorbing insect)
A n c y c l o s t o m i a s i s   N e c a t o r a m e r i c a n u s ,		An cyc lostomiasis Necator americanus,
A n c y c l o s t o m a   d u o d e -		An cyclostoma duo de -
n a l e		Nale
(鉤虫、線虫)		(Hook insect, nematode )
A s c a r i a s i s l u m b r i c o l d -	A s c a r i s e s	Ascariasis      Ascaris lumbricoides
、線虫)	(回虫)	( Ascaridae and nematode )
F i l a r i a s i s または i a   b a n c r o f -	W u c h e r e r e l e p h a n t i a s i s   t i	Filariasis or      Wuchereria bancrofti
	B r u g i a   m a l a y i	Elephantiasis      Brugia malayi
	(線虫)	(nematode )
O n c h o c e r i a s i s または r i v e r   b l i n d u e s s   u s	O n c h o c e r r c a   v o l v u l -	Onchoceriasis or      Onchocerca volvulus
)		River blindness us (nematode)
L o i a s i s	L o a   l o a	Loiasis      Loa loa
)	(眼糸状虫、線虫)	(Eye Filarioidea , nematode )

## 【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 【0046】製造例 1

4-メチルベンゾフラン-5-カルボヒドラジンの製造 : 4-メチルベンゾフラン-5-カルボキシリックアシッド 600mg、塩化チオニル 0.5ml をクロロホルム 10ml に加え 2 時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルおよび溶媒を留去し、塩化メチレン 2ml に溶解した。ヒドラジン水和物 1.65ml を塩化メチレン 7ml と水 3ml の混合溶媒に加え、氷冷下先

## [0045]

[Working Example(s)] Listing Working Example below, you explain this invention, but this invention is not limited to only these.

## [0046] Production Example 1

2 hours heating and refluxing it did production: 4-methyl benzofuran-5-carboxylic acid 600 mg of 4-methyl benzofuran-5-carbohydrazine, thionyl chloride 0.5 ml in addition to chloroform 10 ml. It removed thionyl chloride and solvent of excess, melted in methylene chloride 2 ml. hydrazine hydrate 1.65 ml in addition to mixed solvent of methylene chloride 7 ml and water 3 ml, the methylene chloride solution of 4-

の4-メチルベンゾフラン-5-カルボニルクロライドの塩化メチレン溶液を滴下した。2時間攪拌した後、水中に注ぎ塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒を留去し目的とする4-メチルベンゾフラン-5-カルボヒドラジン 460 mg (収率 71%)を得た。

[0047]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.62 (3H, s), 6.84 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ ), 7.04 (1H, br), 7.04 (1H, d,  $J=8.4\text{ Hz}$ ), 7.31 (1H, d,  $J=8.4\text{ Hz}$ ), 7.35 (1H, d,  $J=8.4\text{ Hz}$ ), 7.66 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ )

## 製造例 2

N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピルヒドラジンの製造：4-メチルベンゾフラン-5-カルボヒドラジン

460 mg をメタノール 10 ml に溶解しピナコロン 290 mg よび触媒量の酢酸を加え室温にて2時間攪拌を行った。シアノ水素化ホウ素ナトリウム 304 mg を加え同温にて2時間攪拌を行った後、反応溶液に10%水酸化ナトリウム溶液を加え減圧下にて溶媒を留去した。水を加え塩化メチレンにて抽出を行い、有機層を飽和食塩水にて洗浄を行った後無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、得られた結晶をジエチルエーテルにて洗浄し目的とするN-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピルヒドラジン 550 mg (収率 83%)を得た。

[0048]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.00 (9H, s), 1.12 (3H, d,  $J=6.2\text{ Hz}$ ), 2.63 (1H, s), 2.82 (1H, q,  $J=6.2\text{ Hz}$ ), 4.98 (1H, br), 6.84 (1H, d,  $J=2.1\text{ Hz}$ ), 7.09 (1H, br), 7.31 (1H, d,  $J=8.6\text{ Hz}$ ), 7.35 (1H, d,  $J=8.6\text{ Hz}$ ), 7.66 (1H, d,  $J=2.1\text{ Hz}$ )

## 製造例 3

N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンの製造：N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピルヒドラジン 550 mg をピリジン 5 ml に溶解し触媒量の4-ジメチルアミノピリジン存在下0°Cにて3,5-ジメチルベンゾイルクロライド 441 mg を滴下した。室温にて一昼夜攪拌した後水中に注ぎ酢酸エ

methyl benzofuran - 5 - carbonyl chloride ahead under ice cooling was dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater and extracted with the methylene chloride. You washed organic layer with saturated saline, dried with anhydrous magnesium sulfate. solvent under vacuum was removed and 4 - methyl benzofuran - 5 - carbo hydrazine 460 mg (yield 71 %) which is made the object was acquired.

[0047]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 2.62(3H,s), 6.84(1H,d, $J=2.0\text{ Hz}$ ), 7.04(1H,br), 7.31(1H,d, $J=8.4\text{ Hz}$ ), 7.35(1H,d, $J=8.4\text{ Hz}$ ) and 7.66(1H,d, $J=2.0\text{ Hz}$ )

## Production Example 2

Production: 4-methyl benzofuran - 5 - carbo hydrazine of N-4-methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - 1,2,2-trimethylpropyl hydrazine

It melted 460 mg in methanol 10 ml and it agitated 2 hours with room temperature including acetic acid of pinacolone 290 mg and catalyst amount. After agitating 2 hours with same temperature including sodium cyanoborohydride 304 mg, in reaction solution the solvent was removed under vacuum including 10% sodium hydroxide solution. It extracted with methylene chloride including water, after washing with the saturated saline, it dried organic layer with anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired was washed with diethyl ether and N-4-methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - 1,2,2-trimethylpropyl hydrazine 550 mg (yield 83 %) which is made object was acquired.

[0048]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.00(9H,s), 1.12(3H,d, $J=6.2\text{ Hz}$ ), 2.63(1H,s), 2.82(1H,q, $J=6.2\text{ Hz}$ ), 4.98(1H,br), 6.84(1H,d,  $J=2.1\text{ Hz}$ ), 7.09(1H,br), 7.31(1H,d, $J=8.6\text{ Hz}$ ), 7.35(1H,d, $J=8.6\text{ Hz}$ ) and 7.66(1H,d, $J=2.1\text{ Hz}$ )

## Production Example 3

Production: N-4-methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - 1,2,2-trimethylpropyl hydrazine 550 mg of N-4-methyl benzofuran - 5 - carbo - N' - 1,2,2-trimethylpropyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine was melted in pyridine 5 ml and under 4-di methylamino pyridine existing of catalyst amount 3,5-di methyl benzoyl chloride 441 mg was dripped with 0°C. whole day and night after agitating, you poured to underwater with room temperature and extracted with ethyl acetate,

チルにて抽出を行い、有機層を5%HCl水および飽和食塩水にて洗浄を行った。無水硫酸マグネシウムにて乾燥を行った後減圧下溶媒を留去し、得られた結晶をジエチルエーテルにて洗浄し目的とするN-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-1,2,2-トリメチルプロピル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 720mg(収率88%)を得た。

[0049]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.07 (9H, s), 1.33 (3H, d,  $J=7.9\text{ Hz}$ ), 2.16 (3H, s), 2.30 (6H, s), 4.85-5.1 (1H, m), 6.7-7.3 (6H, m), 7.55-7.65 (1H, m)

#### 製造例4

N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジンの製造：4-メチルベンゾフラン-5-カルボキシリックアシッド 180mgを塩化メチレン 2mlに溶解し塩化チオニル 0.5mlを加えて2時間加熱還流を行った。溶媒を留去し得られる残留物を塩化メチレン 1mlに溶解した。tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 456mgを塩化メチレン 5mlと10%水酸化ナトリウム水溶液 2mlの混合溶媒に加え、氷冷下先の4-メチルベンゾフラン-5-カルボニルクロライドの塩化メチレン溶液を滴下した。2時間攪拌した後、水中に注ぎ塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒を留去し目的とする4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 180mg(収率79%)を得た。

[0050]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1.19 (9H, s), 2.64 (3H, s), 6.85 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ ), 7.03 (1H, br), 7.34 (1H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ), 7.37 (1H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ), 7.67 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ )

#### 製造例5

N-4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンの製造：4-メチルベンゾフラン-5-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 180mgを塩化メチレン 5mlに溶解しピリジン 0.1mlおよび触媒量の4-ジメチルアミノピリジンを加え、氷冷下3,5-ジメチルベンゾイルクロライド 108mgを滴下した。室温にて2時間攪拌した後水中に注ぎ、塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を5%塩酸水および飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、得られた結晶をジエチルエーテルにて洗浄し目的とするN-4-メチルベンゾフラン

organic layer washed with 5% HCl water and the saturated saline. After drying with anhydrous magnesium sulfate, solvent under vacuum was removed, the crystal which is acquired was washed with diethyl ether and the N-4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-1,2,2-trimethylpropyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine 720 mg (yield 88%) which is made object was acquired.

[0049]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.07 (9H, s), 1.33 (3H, d,  $J=7.9\text{ Hz}$ ), 2.16 (3H, s), 2.30 (6H, s), 4.85 - 5.1 (1H, m), 6.7 - 7.3 (6H, m) and 7.55 - 7.65 (1H, m)

#### Production Example 4

Production: 4-methyl benzofuran-5-carboxylic acid 180 mg of N-4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-t-butyl hydrazine was melted in methylene chloride 2 ml and the 2 hours heating and refluxing was done including thionyl chloride 0.5 ml. solvent was removed and residue which is acquired was melted in the methylene chloride 1 ml. t-butyl hydrazine hydrochloride 456 mg in addition to mixed solvent of methylene chloride 5 ml and 10% sodium hydroxide water solution 2 ml, the methylene chloride solution of 4-methyl benzofuran-5-carbonyl chloride ahead under ice cooling was dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater and extracted with the methylene chloride. You washed organic layer with saturated saline, dried with anhydrous magnesium sulfate. solvent under vacuum was removed and 4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-t-butyl hydrazine 180 mg (yield 79%) which is made object was acquired.

[0050]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.19 (9H, s), 2.64 (3H, s), 6.85 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ ), 7.03 (1H, br), 7.34 (1H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ), 7.37 (1H, d,  $J=8.9\text{ Hz}$ ) and 7.67 (1H, d,  $J=2.0\text{ Hz}$ )

#### Production Example 5

Production: 4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-t-butyl hydrazine 180 mg of N-4-methyl benzofuran-5-carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine was melted in methylene chloride 5 ml and under ice cooling 3,5-di methyl benzoyl chloride 108 mg was dripped including 4-di methylamino pyridine of the pyridine 0.1 ml and catalyst amount. 2 hours after agitating, you poured to underwater with room temperature, extracted with methylene chloride. You washed organic layer with 5% hydrochloric acid, and saturated saline dried with the anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired was washed with diethyl ether and N-4-methyl benzofuran-5-

-5-カルボ-N' - t e r t - プチル-N' - 3, 5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 200 mg (78%)を得た。

[0051]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 1. 62 (9H, s) , 2. 26 (9H, s) , 6. 56 (1H, d,  $J=8. 6\text{ Hz}$ ) , 6. 75 (1H, d,  $J=1. 7\text{ Hz}$ ) , 7. 0 (1H, br s) , 7. 08 (2H, br s), 7. 15 (1H,d, $J=8.6\text{ Hz}$ ), 7.5 - 7.7(1H,br) and 7.61(1H,d, $J=2.3\text{ Hz}$ )

#### 製造例 6

4-メチルベンゾフラン-5-カルボキシリックアシドの製造：4-メチルベンゾフラン-5-カルボキシアルデヒド 1. 8 g を 1% 水酸化ナトリウム水溶液 90 ml およびテトラヒドロフラン 20 ml の混合溶液に加え、10% Pd/C 1 g の存在下  $80^\circ\text{C}$  にて 24 時間酸素を吹き込んだ。反応混合物の濾過を行い、濾液をジエチルエーテルにて洗浄した後 10% 塩酸水にて酸性とした。酢酸エチルにて抽出を行い、飽和食塩水にて洗浄を行い、さらに無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒を留去し目的とする 4-メチルベンゾフラン-5-カルボキシリックアシド 1. 15 g (58%)を得た。

[0052]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2. 84 (3H, s) , 6. 92 (1H, d,  $J=2. 3\text{ Hz}$ ) , 7. 39 (1H, d,  $J=8. 9\text{ Hz}$ ) , 7. 67 (1H, d,  $J=2. 3\text{ Hz}$ ) , 8. 08 (1H, d,  $J=8. 9\text{ Hz}$ ) , 9. 1 - 10. 5 (1H, br)

次に本発明に係る化合物の代表例をその一般式と共に第 1 表に示す。

#### [0053]

carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine 200 mg (78%) which is made object was acquired.

[0051]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.62(9H,s), 2.26(9H,s), 6.56(1H,d, $J=8.6\text{ Hz}$ ), 6.75(1H,d, $J=1.7\text{ Hz}$ ), 7.0(1H,br s), 7.08(2H,br s), 7.15(1H,d, $J=8.6\text{ Hz}$ ), 7.5 - 7.7(1H,br) and 7.61(1H,d, $J=2.3\text{ Hz}$ )

#### Production Example 6

Production: 4-methyl benzofuran - 5 - carboxy aldehyde 1.8g of 4-methyl benzofuran - 5 - carboxylic acid in addition to mixed solution of the 1% sodium hydroxide water solution 90 ml and tetrahydrofuran 20 ml, under existing of 10% Pd/C 1g 24 hours oxygen was blown with  $80^\circ\text{C}$ . It filtered reaction mixture, after washing filtrate with diethyl ether, it made the acidity with 10% hydrochloric acid. It extracted with ethyl acetate, washed with saturated saline, furthermore dried with anhydrous magnesium sulfate. solvent under vacuum was removed and 4-methyl benzofuran - 5 - carboxylic acid 1.15g(58%) which is made the object was acquired.

[0052]  $^1\text{H-nmr}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 2.84(3H,s), 6.92(1H,d, $J=2.3\text{ Hz}$ ), 7.39(1H,d, $J=8.9\text{ Hz}$ ), 7.67(1H,d, $J=2.3\text{ Hz}$ ), 8.08(1H,d, $J=8.9\text{ Hz}$ ) and 9.1 - 10.5(1H,br)

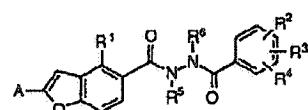
Representative example of compound which relates to this invention next with General Formula is shown in Table 1.

#### [0053]

【表 1】

[Table 1]

第 1 表



NO.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	m.p.(°C)
1	H	Me	2-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	193-194
2	H	Me	2-CF <sub>3</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	184-185
3	H	Me	2-F	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
4	H	Me	3-Me	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
5	H	Me	2-Cl	4-Cl	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	150-155
6	H	Me	3-Cl	5-Cl	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
7	H	Me	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	214-216
8	H	Me	3-OMe	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
9	H	Me	3-Me	5-Me	H	CN	-C(Me) <sub>3</sub>	-
10	H	Me	3-Me	5-Me	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	212-213
11	H	Me	2-Cl	4-Cl	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
12	H	Et	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
13	H	Me	3-Cl	4-Cl	5-Cl	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
14	Me	Me	H	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	209-211
15	Me	Me	2-CN	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
16	Me	Me	2-Br	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	219-220
17	Me	Me	3-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
18	Me	Me	3-Cl	5-Cl	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	131-135
19	Me	Me	2-F	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
20	Me	Me	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	209-210
21	Me	Me	3-Me	5-Me	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
22	Me	Me	3-CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
23	Me	Et	3-OMe	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
24	Me	Me	3-Me	5-Me	H	CN	-C(Me) <sub>3</sub>	-
X	H	H	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	236-237

(X は対照化合物である)

【0054】次に本発明の殺虫組成物の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、部とあるのは重量部を表す。

[0054] Working Example of insecticidal composition of this invention is shown next, but this invention is not something which is limited in these. In Working Example, part displays parts by weight.

## 【0055】製剤例 1. 乳剤

化合物1の5部をジメチルスルホキシド、キシレンの混合液8.5部に溶解し、アルキルフェノール酸化エチレン縮合物とアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムおよびポリオキシエチレン化ヒマシ油を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し散布剤として使用する。

## 【0056】製剤例 2. 水和剤

化合物5の5部にホワイトカーボン1.5部、カオリン2.5部、クレー2.7.5部、珪藻土2.0部を混合し、さらにラウリル酸ナトリウムとリグニンスルホン酸ナトリウムの混合物7.5部を混合して微粉碎して水和剤を得た。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

## 【0057】製剤例 3. 粉剤

化合物7の0.5部にホワイトカーボン2部とタルク及び炭酸カルシウムの混合物を加え混合粉碎して粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

## 【0058】製造例 4. 粒剤

化合物10の1部をベントナイト微粉末の3.3部、タルク6.4部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機篩を通してにより、粒径0.8mmの粒剤とした。本剤は直接水田面及び土壤面に散布して使用する。

## 【0059】製剤例 5. 油剤

化合物2の0.1部をジメチルスルホキシド5部に溶解し、ピペロニルブトキシド0.5部と白灯油に混合して油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

【0060】次に本発明の殺虫組成物が優れた作用性を示すことを具体的に試験例を挙げて説明する。

【0061】試験方法：キャベツ本葉10枚程度に生育したキャベツの中位葉を取り取り、各供試薬剤の有効成分が3ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に処理葉を2枚入れ、ハスモンヨトウ3齢幼虫5頭を放虫した。容器には小穴を6ヶ所あけたふたをして、25°Cの定温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で第2表に示した。

## [0055] Formulation Example 1. emulsion

It melted 5 part of compound 1 in mixed solution 8.5 part of dimethyl sulfoxide and the xylene, mixed alkylphenol ethylene oxide condensate and calcium alkylbenzenesulfonate and polyoxyethylenated castor oil and made emulsion. It dilutes this agent with water and it uses as spreading agent.

## [0056] Formulation Example 2. wettable

Mixing white carbon 1.5 part, kaolin 2.5 part, clay 27.5 part and diatomaceous earth 2.0 part to 5 part of the compound 5, furthermore mixing blend 7.5 part of sodium laurate and sodium lignin sulfonate and the fine pulverization doing it acquired wettable. It dilutes this agent with water and it uses as spread liquid.

## [0057] Formulation Example 3. powder

Mixing and pulverization doing in 0.5 part of compound 7 including blend of the white carbon 2 part and talc and calcium carbonate, it made powder. Spreading this way, you use this agent.

## [0058] Production Example 4. granule

Until it becomes equal, 1 part of compound 10 3.3 part of bentonite fine powder, after mixing with talc 6.4 part and sodium lignin sulfonate 2 part, including water it kneads. Next granulating it did through injection molding machine, it made granule of the particle diameter 0.8 mm by passing through granulator and dryer sieve. Directly spreading to paddy field aspect and soil aspect, you use this agent.

## [0059] Formulation Example 5. oil

It melted 0.1 part of compound 2 in dimethyl sulfoxide 5 part, mixed to piperonyl butoxide 0.5 part and the white kerosene and acquired oil. You use this agent this way.

【0060】 Listing Test Example concretely, you explain that activity where the insecticidal composition of this invention is superior next is shown.

【0061】 Test method : It cut off medium leaf of cabbage which is grown in cabbage true leaf 10-layer extent, in order for active ingredient of each test chemical to become 3 ppm, 20 second it soaked in processing solution which is diluted with water. After air dry, treated leaf 2 was inserted in plastic container of the diameter 9 cm, *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm) 3-instar larva 5 head releasing insect was done. Doing cover which small hole 6 place was opened in container, the standing it did inside constant temperature chamber of 25 °C. After treatment, releasing insect doing, you investigated

the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. With mean value of 2 ream it showed result in Table 2.

【0062】

【表2】

第2表 ハスモンヨトウに対する殺虫活性

供試化合物	死虫率 (%)
1	100
5	100
7	90
10	100
16	100
対照化合物X	20

【0063】試験方法：3葉期のイネ13本を各供試薬剤の有効成分が1.5ppmになるように水で希釀した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、イネをウレタンで巻きガラス円筒（内径44mm、高さ140mm）内に固定し、コブノメイガ3齢幼虫を5頭放虫したのち、ガラス円筒の上部を薬包紙でふたをした。ガラス円筒は25°C、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は3連制で行い、コブノメイガは感受性系統を供試した。結果を第3表に示した。

the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. With mean value of 2 ream it showed result in Table 2.

[0062]

[Table 2]

[0063] Test method : 20 second it soaked in processing solution which in order for active ingredient of each test chemical to become 1.5 ppm, dilutes rice 13 of 3-leaf stage with the water. After air dry, it wound rice with urethane and locked inside the glass cylindrical pipe (internal diameter 44 mm and height 140 mm), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) 3-instar larva 5 head releasing insect after doing the upper part of glass cylindrical pipe it did cover with drug wrapping paper. standing it did glass cylindrical pipe inside constant temperature chamber of 25 °C and the 16 hours light period. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. Furthermore, it tested, sensitivity system offering accompanying tried *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) with 3 connected system result was shown in Table 3.

【0064】

[0064]

【表3】

第3表 コブノメイガに対する殺虫活性

[Table 3]

供試化合物	死虫率(%)
1	100
5	100
3	100
7	100
10	100
16	100
対照化合物X	60

【0065】試験方法：長さ5cm前後の茶の葉10枚を供試薬剤の有効成分が12.5ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に入れ、チャノコカクモンハマキ3齢幼虫を10頭放虫した。容器にふたをして、25°C、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制を行い、チャノコカクモンハマキは感受性系統を供試した。結果を第4表に示した。

[0065] Test method : 20 second it soaked in processing solution which in order for active ingredient of the test chemical to become 12.5 ppm , dilutes leaf 10-layer of tea approximately of length 5 cm with water. After air dry, you inserted in plastic container of diameter 9 cm, the 10-insect release did Adoxophyes sp. 3-instar larva. Doing cover in container, standing it did inside constant temperature chamber of the 25 °C and 16 hours light period. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. Furthermore , it tested, sensitivity system offering/ accompanying tried Adoxophyes sp. with 2 connected system result was shown in Table 4.

【0066】

[0066]

【表4】

[Table 4]

第4表 チャノコカクモンハマキに対する殺虫活性

供試化合物	死虫率(%)
1	100
5	100
7	100
10	70
16	100
对照化合物X	10